SLOVENSKÁ KOMISIA CHEMICKEJ OLYMPIÁDY

CHEMICKÁ OLYMPIÁDA

51. ročník, školský rok 2014/2015

Kategória EF

Domáce kolo

RIEŠENIE A HODNOTENIE TEORETICKÝCH A PRAKTICKÝCH ÚLOH

RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH ZO VŠEOBECNEJ A FYZIKÁLNEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória EF – 51. ročník – školský rok 2014/2015

Domáce kolo

Iveta Ondrejkovičová, Stanislav Kedžuch

Maximálne 15 bodov (b) , pre seniorov je celkový počet pomocných bodov 30 pb a potom počet bodov b = 0,5 x pb

Riešenie úlohy 1 (8 b) (JUNIOR, SENIOR)

I.

1,5 b $Bi_2O_3(s) + 3\ H_2(g) \xrightarrow{\Delta T} 2\ Bi(s) + 3\ H_2O(g)$ (rovnica 1)

II. *a)*

Pri výpočte látkového množstvo vodíka $n(H_2)$ potrebného na prípravu 3,25 g bizmutu vychádzame z chemickej rovnice 1.

1 b $n(\mathrm{Bi}) = \dfrac{m(\mathrm{Bi})}{M(\mathrm{Bi})} = \dfrac{32{,}50\ \mathrm{g}}{208{,}98037\ \mathrm{g\,mol^{-1}}}$

0,5 b $n(\mathrm{Bi}) = 0{,}1555\ \mathrm{mol}$

0,5 b $n(H_2) : n(\mathrm{Bi}) = 3 : 2$

1 b $n(H_2) = 3/2\ n(\mathrm{Bi}) = 3/2 \cdot 0{,}1555\ \mathrm{mol}$

0,5 b $n(H_2) = 0{,}2333\ \mathrm{mol}$

Objem vodíka vypočítame zo stavovej rovnice pre ideálny plyn:

$p(H_2)\ V(H_2) = n(H_2)\ R\ T(H_2)$

0,5 b $V(H_2) = \dfrac{n(H_2)\,R\,T(H_2)}{p(H_2)}$

1 b $V(H_2) = \dfrac{0{,}2333\ \mathrm{mol} \cdot 8{,}3145\ \mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}} \cdot (273{,}15 + 25{,}0)\mathrm{K}}{120\ \mathrm{kPa}}$

0,5 b $V(H_2) = 4{,}819\ \mathrm{dm^3}$ = **4,82 dm³**

b)

Objem vodíka $V(H_2)_{apar}$, ktorý slúžil na vyplnenie aparatúry, vypočítame tak, že odpočítame objem zreagovaného vodíka $V(H_2)_{zreag}$ od jeho celkového objemu $V(H_2)_{celk}$ pri teplote t = 25,0 °C a tlak p = 120 kPa:

1 b $V(H_2)_{apar} = V(H_2)_{celk} - V(H_2)_{zreag} = 60{,}0\ \mathrm{dm^3} - 4{,}82\ \mathrm{dm^3} = 55{,}18\ \mathrm{dm^3}$ = **55,2 dm³**

Riešenie úlohy 2 (7 b) (JUNIOR, SENIOR)

a)

Pôvodný tlak plynnej zmesi v nádobe *p*(zmes 1) vypočítame zo stavovej rovnice ideálneho plynu:

0,5 b $p(\text{zmes 1}) = \dfrac{n(\text{zmes 1})\, R\, T(\text{zmes 1})}{V(\text{zmes 1})}$

0,5 b $n(\text{zmes1}) = n(N_2) + n(O_2) + n(CO_2) + n(\text{Ar})$

0,5 b $n(N_2) = \dfrac{m(N_2)}{M(N_2)} = \dfrac{40{,}0\ \text{g}}{28{,}01348\ \text{g mol}^{-1}} = 1{,}4279\ \text{mol}$

0,5 b $n(O_2) = \dfrac{m(O_2)}{M(O_2)} = \dfrac{20{,}5\ \text{g}}{31{,}9988\ \text{g mol}^{-1}} = 0{,}6406\ \text{mol}$

0,5 b $n(CO_2) = \dfrac{m(CO_2)}{M(CO_2)} = \dfrac{140\ \text{g}}{44{,}0098\ \text{g mol}^{-1}} = 3{,}1811\ \text{mol}$

0,5 b $n(\text{Ar}) = \dfrac{m(\text{Ar})}{M(\text{Ar})} = \dfrac{1{,}50\ \text{g}}{39{,}948\ \text{g mol}^{-1}} = 0{,}0375\ \text{mol}$

$n(\text{zmes 1}) = 1{,}4279\ \text{mol} + 0{,}6406\ \text{mol} + 3{,}1811\ \text{mol} + 0{,}0375\ \text{mol}$

0,5 b $n(\text{zmes 1}) = 5{,}2871\ \text{mol}$

0,5 b $p(\text{zmes 1}) = \dfrac{5{,}2871\,\text{mol} \cdot 8{,}3145\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1} \cdot (273{,}15 + 78{,}0)\,\text{K}}{2{,}50\ \text{m}^3}$

0,5 b $p(\text{zmes 1}) = 6174{,}56\ \text{Pa} = \mathbf{6{,}17\ kPa}$

b)

Po pridaní ďalšieho množstva kyslíka k pôvodnej zmesi sa zvýši látkové množstvo zmesi *n*(zmes 2), čo sa prejaví zvýšením tlaku *p*(zmes 2) v tlakovej nádobe.

0,5 b $n(O_2) = \dfrac{m(O_2)}{M(O_2)} = \dfrac{300\ \text{g}}{31{,}9988\ \text{g mol}^{-1}} = 9{,}3754\ \text{mol}$

0,5 b $n(\text{zmes 2}) = n(\text{zmes 1}) + n(O_2)_{\text{prid.}} = 5{,}2871\ \text{mol} + 9{,}3754\ \text{mol} = 14{,}6625\ \text{mol}$

$p(\text{zmes 2}) = \dfrac{n(\text{zmes 2})\, R\, T(\text{zmes 2})}{V(\text{zmes 2})}$

0,5 b $p(\text{zmes 2}) = \dfrac{14{,}6625\,\text{mol} \cdot 8{,}3145\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1} \cdot (273{,}15 + 78{,}0)\,\text{K}}{2{,}50\ \text{m}^3}$

0,5 b $p(\text{zmes 2}) = 17123{,}67\ \text{Pa} = \mathbf{17{,}1\ kPa}$

c)

0,25 b Výpočet mólového zlomku kyslíka $x(O_2)$ v pôvodnej zmesi:

Podľa *a*):

n(zmes1) = $n(N_2)$ + $n(O_2)$ + $n(CO_2)$ + n(Ar)

n(zmes1) = 1,4279 mol + 0,6406 mol + 3,1811 mol + 0,0375 mol = 5,2871 mol

$x(N_2) = n(N_2) : n$(zmes1) = 1,4279 mol : 5,2871 mol = <u>0,270</u>

$x(O_2) = n(O_2) : n$(zmes1) = 0,6406 mol : 5,2871 mol = <u>0,121</u>

$x(CO_2) = n(CO_2) : n$(zmes1) = 3,1811 mol : 5,2871 mol = <u>0,602</u>

x(Ar) = n(Ar) : n(zmes1) = 0,0375 mol : 5,2871 mol = <u>0,007</u>

0,25 b Výpočet mólového zlomku kyslíka $x(O_2)$ po pridaní ďalšieho množstva kyslíka:

Podľa *b*) sa zmenili látkové množstvá $n(O_2)$ a n(zmes 2)

n(zmes 2) = n(zmes 1) + $n(O_2)_{prid.}$ = 5,2871 mol + 9,3754 mol = 14,6625 mol

$x(N_2) = n(N_2) : n$(zmes2) = 1,4279 mol : 14,6625 mol = <u>0,097</u>

$x(CO_2) = n(CO_2) : n$(zmes2) = 3,1811 mol : 14,6625 mol = <u>0,217</u>

x(Ar) = n(Ar) : n(zmes2) = 0,0375 mol : 14,6625 mol = <u>0,003</u>

$n(O_2)$ = 0,6406 mol + 9,3754 mol = 10,016 mol

$x(O_2) = n(O_2) : n$(zmes2) = 10,016 mol : 14,6625 mol = <u>0,683</u>

Riešenie úlohy 3 (7 b) (SENIOR)

a)

Pri tepelnom rozklade prebieha reakcia

$XCO_3 \xrightarrow{\Delta T} XO + CO_2$

Látkové množstvo vzniknutého oxidu uhličitého vypočítame

2b $$pV = nRT \quad \Rightarrow n = \frac{pV}{RT} = \frac{100\,000\ \text{Pa} \cdot 0{,}050\ \text{m}^3}{8{,}314\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1} \cdot 773{,}15\ \text{K}} = 0{,}778\ \text{mol}$$

1b Z rovnice $n(XCO_3) = n(CO_2)$

Potom mólová hmotnosť uhličitanu je

1b $$M(XCO_3) = \frac{m(XCO_3)}{n(XCO_3)} = \frac{77{,}8\ \text{g}}{0{,}778\ \text{mol}} = 100\ \text{g mol}^{-1}$$

1b $M(X) = M(XCO_3) - M(CO_3) = 40\ \text{g mol}^{-1} \Rightarrow$ Ca

Neznámym kovom je vápnik Ca.

b)

2b Chemická rovnica rozkladu

$CaCO_3 \xrightarrow{\Delta T} CaO + CO_2$

Riešenie úlohy 4 (8 b) (SENIOR)

a)

Látkové množstvo vzniknutého chlóru vypočítame

2b $$pV = nRT \quad \Rightarrow n = \frac{pV}{RT} = \frac{101325\ \text{Pa} \cdot 0{,}027\ \text{m}^3}{8{,}314\ \text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}\ 298{,}15\ \text{K}} = 1{,}10\ \text{mol}$$

Látkové množstvo halogenidu je

1b $n(XCl) = 2\ n(Cl_2) = 2{,}20$ mol

Potom mólová hmotnosť halogenidu je

1b $$M(XCl) = \frac{m(XCl)}{n(XCl)} = \frac{129{,}1\ \text{g}}{2{,}20\ \text{mol}} = 58{,}68\ \text{g mol}^{-1}$$

1b $$M(X) = M(XCl) - M(Cl) = 23{,}2\ \text{g mol}^{-1} \quad \Rightarrow \text{Na}$$

Neznámym kovom je sodík Na.

b)

1b $2\ NaCl \xrightarrow{\text{elektrolýza}} 2\ Na + Cl_2$

c)

Hustotu vypočítame úpravou vzťahu

2b $$pV = nRT = \frac{m}{M}RT \quad \Rightarrow pM = \frac{m}{V}RT = \rho RT$$

$$\Rightarrow \rho = \frac{pM}{RT} = \frac{101325\ \text{Pa} \cdot 0{,}071\ \text{kg mol}^{-1}}{8{,}314\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}\ 298{,}15\ \text{K}} = 2{,}90\ \text{kg m}^{-3} = 2{,}90\ \text{g dm}^{-3}$$

RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z ORGANICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória EF – 51. ročník – školský rok 2014/2015

Domáce kolo

Alena Dolanská

Maximálne 25 bodov (b), resp. 65 pomocných bodov (pb) Pri prepočte pomocných bodov pb na konečné body b použijeme vzťah: **pomocné body (pb) × 0,385**

Riešenie úlohy 1 (12 pb)

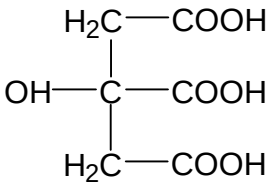
Po 1 pb za správny názov alebo vzorec.

a) Kyselina metánová, kys. mravčia.

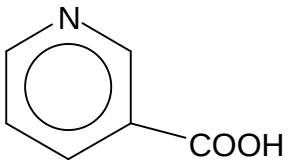
b) Kyselina 1,4-benzéndikarboxylová, kys. tereftalová

c) Kyselina oktadekánová, kys. stearová

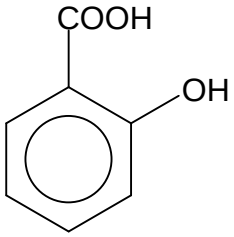
d) Kyselina 2-hydroxy-1,2,3-propántrikarboxylová



e) Kyselina 3-pyridín-karboxylová



f) Kyselina 2-hydroxybenzoová



Riešenie úlohy 2 (7 pb)

1 pb a) akrylová > octová > maslová

2 pb Kyselina maslová je slabšia kyselina ako kyselina octová, pretože má dlhší uhľovodíkový reťazec. Čím dlhší je uhľovodíkový zvyšok kyseliny, tým väčší je kladný indukčný efekt. Ten znižuje deficit elektrónov na karboxylovom uhlíku, znižuje sa polarita väzby hydroxylovej skupiny –OH a vodík sa odštepuje ťažšie, a teda aj kyslosť kyseliny klesá. Kyselina akrylová je nenasýtená kyselina. Dvojitá väzba v reťazci spôsobuje zosilnenie záporného mezomérneho efektu karbonylovej skupiny v karboxylovej skupine, čím sa vodík H^+ odštiepuje ľahšie a kyselina je silnejšia.

1 pb b) chloroctová > salicylová > mliečna

2 pb Najsilnejšia kyselina je kyselina s najnižšou hodnotou pKa. pKa je záporný logaritmus disociačnej konštanty Ka, ktorá vyjadruje disociáciu kyseliny v roztoku, a teda jej rozloženie na ióny H^+ a aniónový zvyšok.

1 pb c) od schopnosti odštiepiť protón H^+

Riešenie úlohy 3 (1 pb)

Tvorbou vodíkových mostíkov medzi atómami kyslíka jednej molekuly a atómami vodíka druhej molekuly kyseliny a dimerizáciou týchto molekúl.

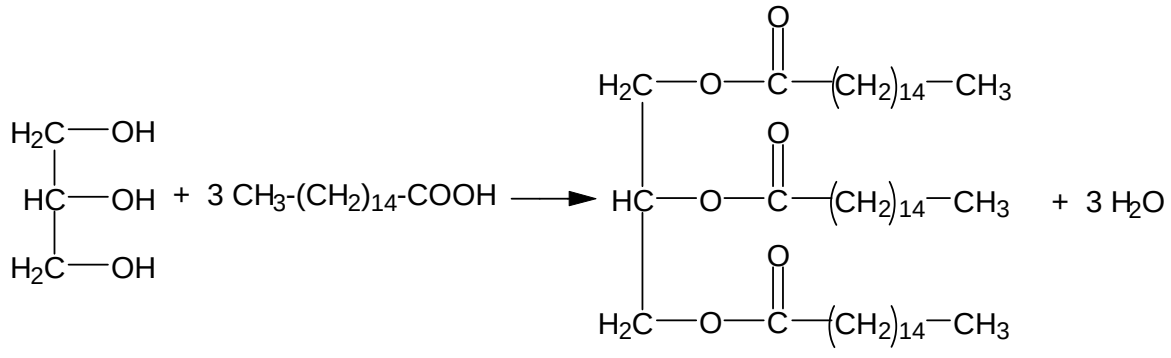
Riešenie úlohy 4 (2 pb)

Po 1 pb za doplnený reaktant

$$CH_2{=}CH_2 + CO + H_2O \rightarrow CH_3\text{-}CH_2\text{-}COOH$$

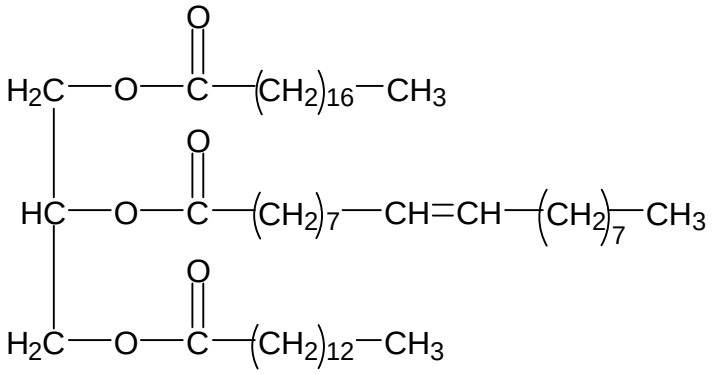
Riešenie úlohy 5 (13 pb)

a)



1 pb 1 pb 1 pb 1 pb

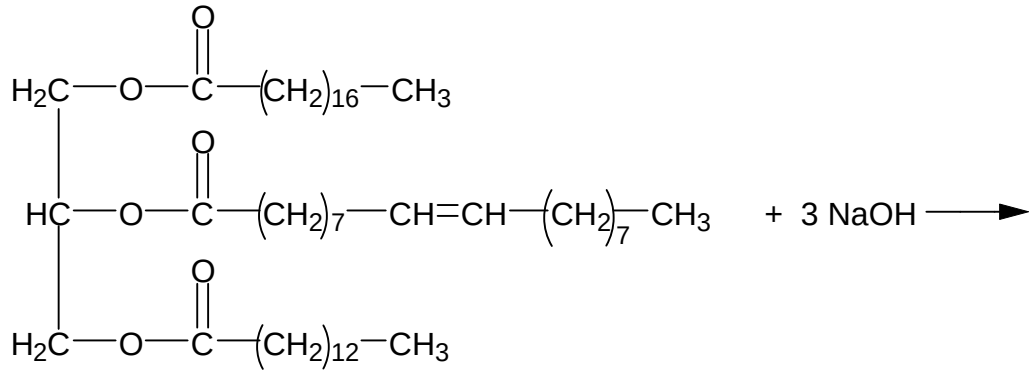
2 pb b)

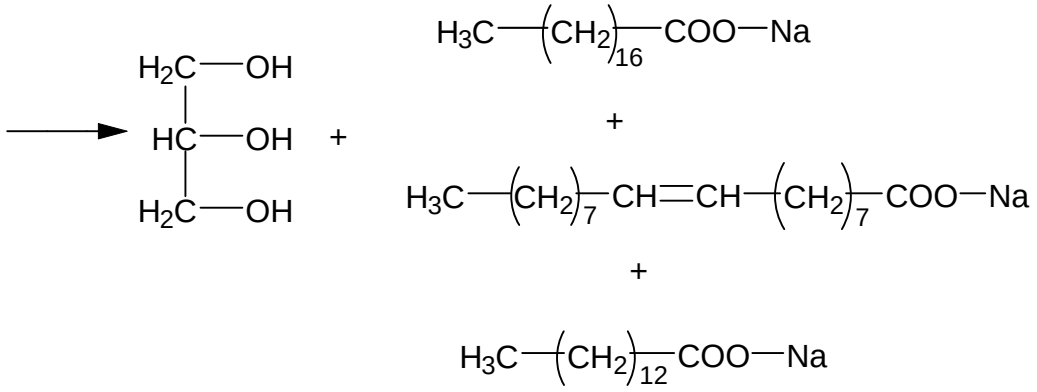


3 pb c) po 1 pb za každý názov

zásaditá hydrolýza, zmydelňovanie, saponifikácia

4 pb d) po 1 pb za každý správne zakreslený produkt





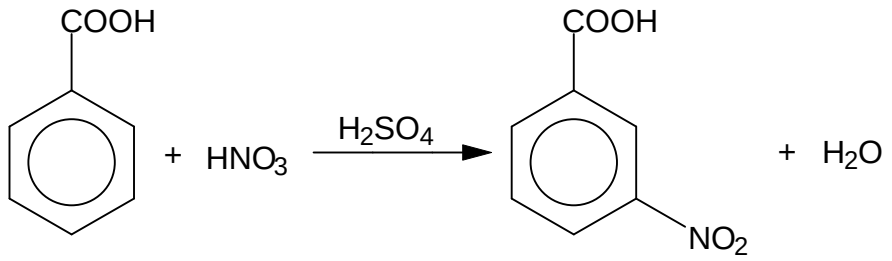
Riešenie úlohy 6 (2 pb)

Správna je možnosť a).

Riešenie úlohy 7 (12 pb)

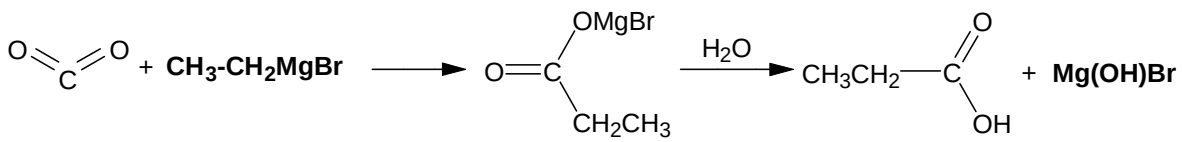
Po 1 pb za každú správne doplnenú látku.

2 pb a)

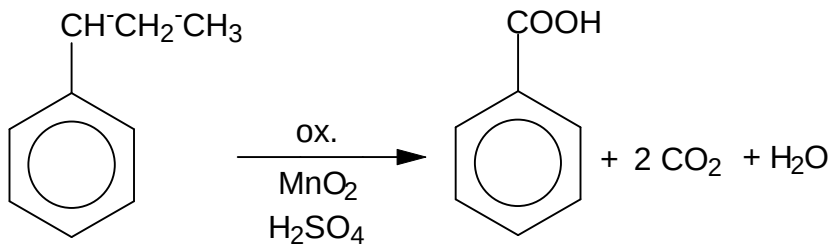


2 pb b) $CH_3-CH_2-CH=CH-CH_3 \xrightarrow{KMnO_4} CH_3-COOH + CH_3-CH_2-COOH$

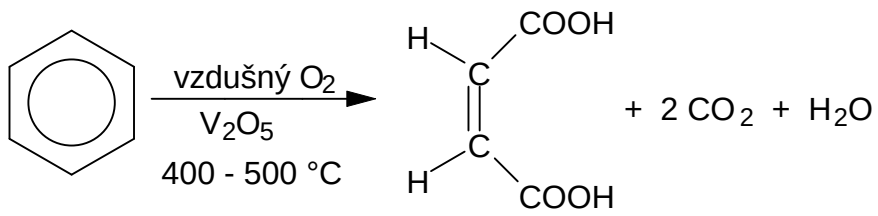
2 pb c)



3 pb d)

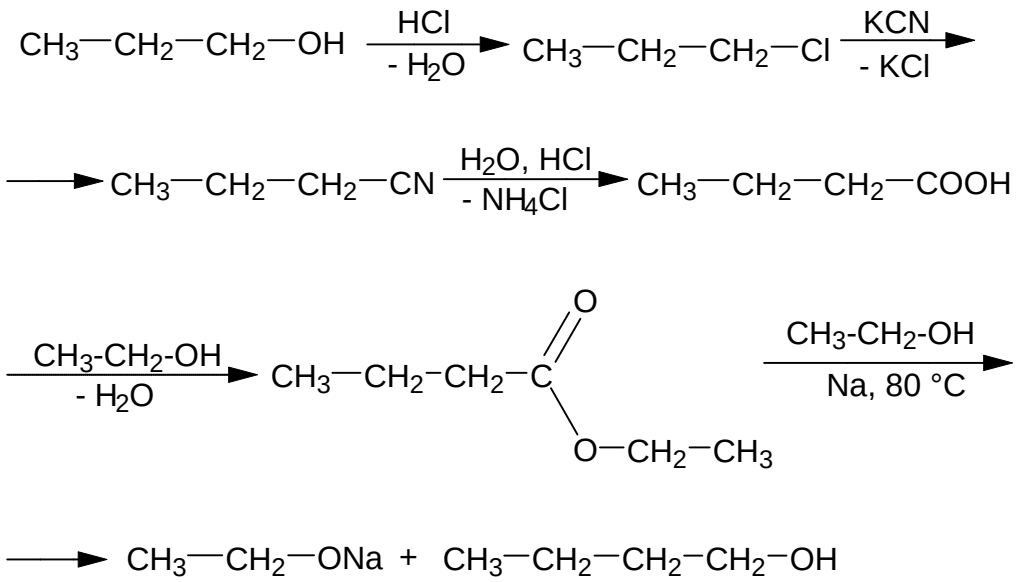


3 pb e)



Riešenie úlohy 8 (16 pb)

Po 1 pb za každú správne doplnenú látku a za správne pomenovanie zlúčeniny.



Názvy zlúčenín:

propán-1-ol

1-chlórpropán

1-kyanopropán (butánnitril)

kyselina butánová

etylester kyseliny butánovej

etanolát sodný

bután-1-ol

RIEŠENIE A HODNOTENIE ÚLOH Z CHÉMIE PRÍRODNÝCH LÁTOK A BIOCHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória EF – 51. ročník – školský rok 2014/2015

Domáce kolo

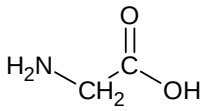
Miloslav Melník

Maximálne 15 bodov (b), resp. 60 pomocných bodov (pb) Pri prepočte pomocných bodov pb na konečné body b použijeme vzťah: **pomocné body (pb) × 0,250**

Riešenie úlohy 1 (32 pb) (JUNIOR)

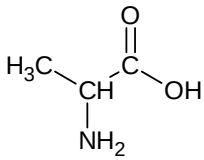
1.1 Za vzorec 1 pb, za každý správny názov 0,5 pb a skratku 0,5 pb.

Opticky neaktívna proteinogénna aminokyselina:



2,5 pb glycín, kyselina 2-aminoetánová (uznať aj k. aminoetánová, k. amino-octová, α-aminooctová), Gly

Najjednoduchšia opticky aktívna proteinogénna aminokyselina:



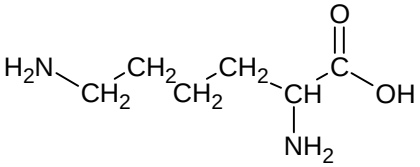
2,5 pb alanín, kyselina L-2-aminopropánová (uznať aj k. L-α-aminopropiónová; symbol L musí byť uvedený), Ala

2 pb **1.2** Ide o aminokyseliny, ktoré živočíchy (vrátane človeka) nie sú schopné syntetizovať pomocou premien iných látok dostupných v organizme a preto ich musia prijímať v potrave (najčastejšie vo forme proteínov).

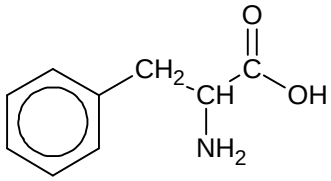
1.3 Pri viacerých možných aminokyselinách sa hodnotí iba jedna z nich.

12,5 pb Za triviálny názov 1 pb, za vzorec 1,5 pb.

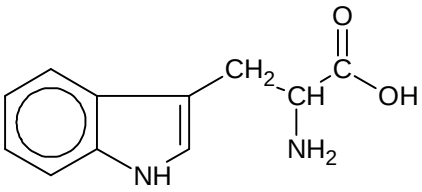
a) lyzín



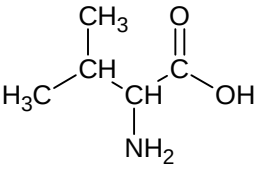
b) fenylalanín



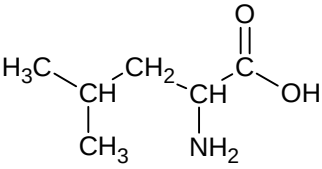
tryptofán



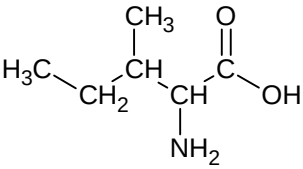
c) valín



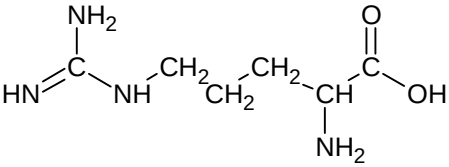
leucín



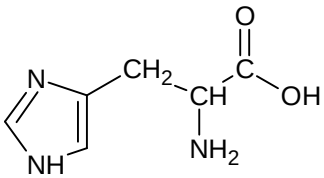
izoleucín



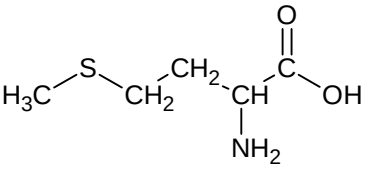
d) arginín



histidín

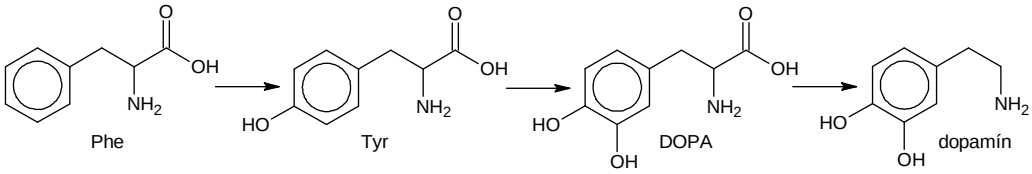


e) metionín



1.4 Za vzorce po 1 pb, za názov 0,5 pb.

4,5 pb Hydroxyláciou fenylalanínu vzniká tyrozín a jeho ďalšou hydroxyláciou DOPA (*angl*. **d**ihydr**o**xy**p**henyl**a**lanine). Dekarboxyláciou DOPA vzniká dopamín:



Dopamín vzniká dekarboxyláciou DOPA (dihydroxyfenylalanínu).

2 pb **1.5** Tyrozín nie je esenciálny, pretože vzniká hydroxyláciou fenylalanínu (spätná reakcia nie je možná), ale len vtedy, keď je v potrave dostatok

fenylalanínu. V prípade chýbajúceho fenylalanínu v potrave (ako esenciálnej aminokyseliny), nevzniká tyrozín a preto musí byť prijímaný v potrave (stáva sa esenciálnou aminokyselinou).

2 pb **1.6** Dekarboxyláciou aminokyseliny lyzín (1 pb) vzniká primárny amín s triviálnym názvom kadaverín (1 pb).

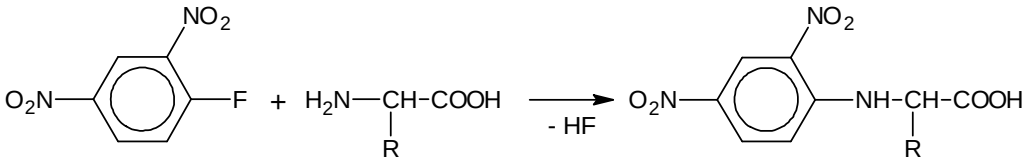
2 pb **1.7** Ako plnohodnotné proteíny (väčšinou sem patria živočíšne proteíny) označujeme tie proteíny, ktoré obsahujú všetky potrebné esenciálne aminokyseliny (1 pb) vo vhodnom vzájomnom pomere a vo vhodnom pomere k neesenciálnym aminokyselinám (1 pb). Nadbytok alebo nedostatok určitej aminokyseliny (hlavne esenciálnej) môže nepriaznivo ovplyvniť metabolizmus aj ostatných aminokyselín a zodpovedajúcu tvorbu proteínov.

2 pb **1.8** Želatína (na báze kolagénu získaného zo zvieracích šliach, koží a kostí) nie je plnohodnotným proteínom (aj keď živočíšneho pôvodu) pretože vôbec neobsahuje tryptofán a z hľadiska výživy má nízky obsah izoleucínu, metionínu a treonínu. Všetky tieto aminokyseliny sú pre človeka esenciálne.

Riešenie úlohy 2 (28 pb) (JUNIOR, SENIOR)

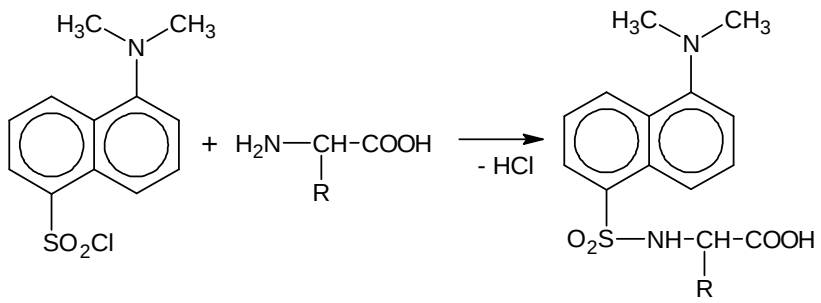
2.1 Za systémový názov po 0,5 pb, za vzorec 1 pb.

1,5 pb Sangerova metóda využíva reakciu N-koncovej aminokyseliny s 1-fluór-2,4-dinitrobenzénom:

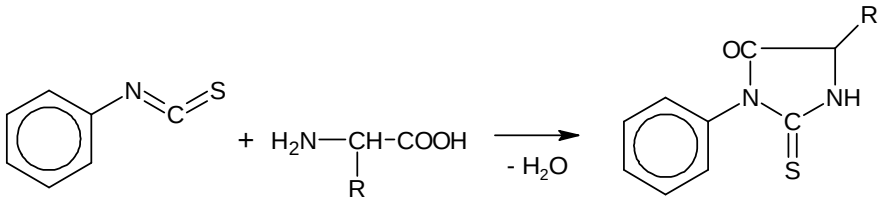


Po úplnej hydrolýze peptidu vznikne zmes aminokyselín a žlto sfarbený dinitrofenylderivát N-koncovej aminokyseliny, ktorý sa identifikuje chromatograficky.

1,5 pb Dansylchlorid – 1-**d**imetyl**a**mino**n**aftalén-5-**s**ulfon**ylchlorid** – poskytuje po úplnej hydrolýze fluoreskujúci dansylový derivát N-koncovej aminokyseliny, ktorý sa identifikuje fluorescenčne.



1,5 pb Edmanova fenylhydantoínová metóda využíva reakciu s fenylizotiokyanátom. Po hydrolýze sa uvoľní fenyltiohydantoínový derivát N-koncovej aminokyseliny, pričom zvyšok peptidového reťazca ostáva neporušený.



2,5 pb **2.2** Karboxypeptidáza B odštiepuje z voľného C-konca peptidu len zásadité aminokyseliny arginín (Arg) a lyzín (Lys) za predpokladu, že predposlednou aminokyselinou nie je prolín.

1 pb **2.3** Nevýhodou je to, že po odštiepení koncovej aminokyseliny enzým môže pokračovať v hydrolýze a uvoľňovať ďalšie aminokyseliny.

2.4 Primárna štruktúra hormónov (disulfidová väzba nie je znázornená; koncová karboxylová skupina glycínu je vo forme amidu):

2 pb **a)**

vazopresín	**oxytocín**
Cys-Tyr-<u>Phe</u>-Gln-Asn-Cys-Pro-<u>Arg</u>-Gly	Cys-Tyr-<u>Ile</u>-Gln-Asn-Cys-Pro-<u>Leu</u>-Gly

2 pb **b)** Trypsín štiepi peptidový reťazec na C-strane lyzínu a arginínu (nesmie za nimi nasledovať prolín). Preto pôsobením trypsínu na vazopresín dostaneme dve časti (oktapeptid a glycín). Trypsín oxytocín neštiepi, pretože neobsahuje Arg ani Lys.

1 pb **c)** Pepsín štiepi peptidový reťazec na N-strane leucínu, fenylalanínu, tryptofánu a tyrozínu (pred nimi nesmie byť prolín). Z vazopresínu dostaneme pôsobením pepsínu 3 časti (cysteín, tyrozín a heptapeptid).

2.5 Určenie primárnej štruktúry oligopeptidu:

1 pb **a)** Oligopeptid obsahuje celkovo 9 aminokyselín (serín je v reťazci zastúpený dvakrát).

2 pb **b)** So Sangerovým činidlom reagujú všetky voľné aminoskupiny v reťazci. Preto bude reagovať nielen aminoskupina N-koncovej aminokyseliny, ale aj aminokyseliny s aminoskupinou v bočnom reťazci. Vznik ε-dinitrofenyllyzínu znamená, že lyzín reagoval aminoskupinou v bočnom reťazci (poloha ε) a preto N-koncovou aminokyselinou musí byť alanín (t. j. prvou aminokyselinou bude Ala).

2 pb **c)** Karboxypeptidáza A odštiepuje z voľného C-konca peptidu všetky aminokyseliny okrem Arg, Lys a Pro za predpokladu, že predposlednou aminokyselinou nie je prolín.

Karboxypeptidáza B odštiepuje z voľného C-konca peptidu len zásadité aminokyseliny arginín (Arg) a lyzín (Lys) za predpokladu, že predposlednou aminokyselinou nie je prolín.

Z uvedeného vyplýva, že poslednou alebo predposlednou aminokyselinou (na C-konci) bude prolín (Pro).

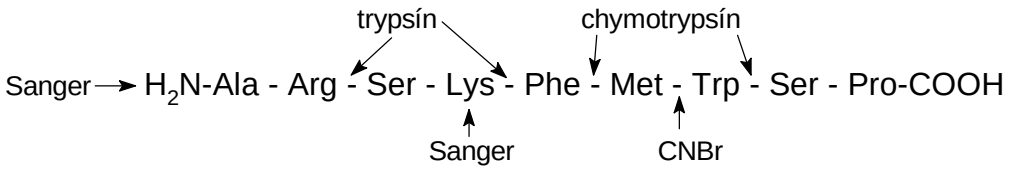
1 pb **d)** Brómkyán štiepi peptidový reťazec na C-strane metionínu. Ak prolín musí byť predposledný alebo posledný (pozri bod **c**), trojica Pro, Ser a Trp, ktorá nasleduje za metionínom, bude na konci reťazca. Ostatné aminokyseliny budú v reťazci pred metionínom.

2 pb **e)** Chymotrypsín štiepi peptidový reťazec na C-strane fenylalanínu, tyrozínu a tryptofánu (nesmie za nimi nasledovať prolín). Z analýzy prvých dvoch rozštiepených reťazcov vyplýva, že jeden Ser a Pro sú na konci reťazca (Pro je posledný – ak by bol predposledný, chymotrypsín by neštiepil za Trp) a Trp nasleduje za Met (pozri bod **d**). Tretí reťazec má na začiatku Ala (pozri bod **b**) a na konci Phe:

H_2N-Ala-(Arg, Lys, Ser)-Phe-Met-Trp-Ser-Pro-COOH

2 pb **f)** Trypsín štiepi peptidový reťazec na C-strane lyzínu a arginínu (nesmie za nimi nasledovať prolín). Z analýzy prvého rozštiepeného reťazca vyplýva, že za Ala nasleduje Arg, v druhom reťazci musí byť Lys za Ser.

5 pb Výsledná primárna štruktúra nonapeptidu (miesta pôsobenia činidiel nemusia byť znázornené):



Za zdôvodnenie sa považuje aj naznačenie miesta štiepenia v reťazci (prizná sa príslušný počet pomocných bodov).

Riešenie úlohy 3 (32 pb) (SENIOR)

1 pb **3.1** Doplnené údaje v tabuľke:

Č. m.	$c(H_2O_2)$ [mol dm^{-3}]	$\frac{1}{c(H_2O_2)}$	objem vzniknutého O_2 [cm^3/5 min]			
			bez inhibítora		s inhibítorom	
			v	$\frac{1}{v}$	v_{inh}	$\frac{1}{v_{inh}}$
1.	0,0050	200	0,054	18,5	0,036	27,8
2.	0,0067	143	0,073	13,7	0,048	20,8
3.	0,0130	77	0,128	7,8	0,084	11,9
4.	0,0200	50	0,182	5,5	0,121	8,3
5.	0,0400	25	0,303	3,3	0,200	5,0
6.	0,0800	13	0,435	2,3	0,300	3,3

Zaokrúhľovanie údajov v tabuľke je kvôli zjednodušeniu zapisovania údajov na milimetrový papier (aj keď zaokrúhlenie nebude správne z hľadiska počtu platných číslic).

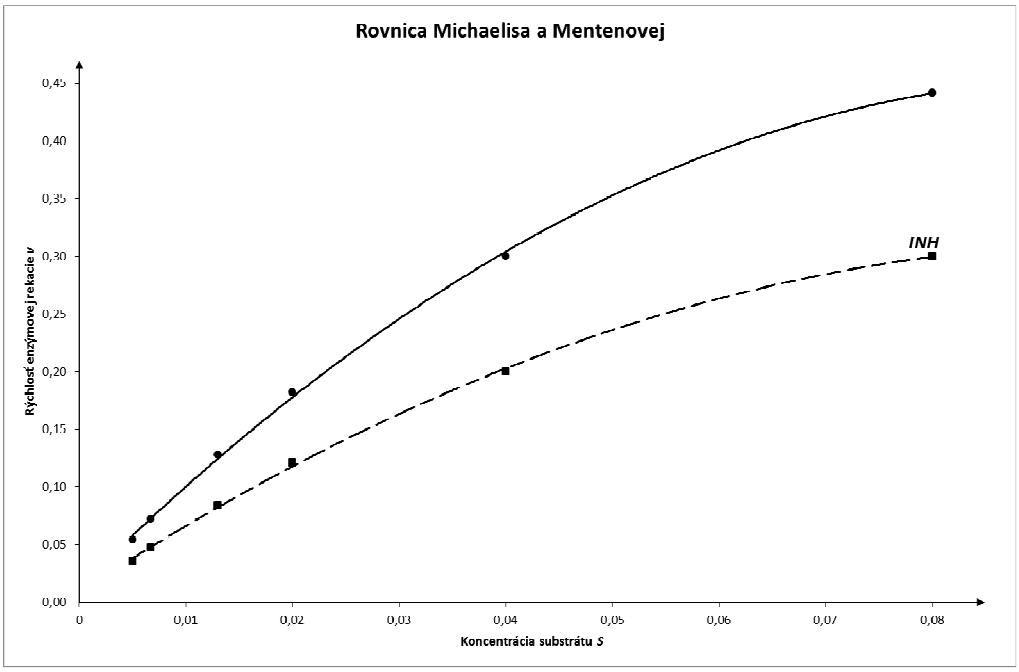
1 pb **3.2** $$v = \frac{V_{max} \times [S]}{K_M + [S]}$$

1 pb **3.3** Michaelisova konštanta udáva koncentráciou substrátu, pri ktorej sa dosiahne práve polovica maximálnej rýchlosti enzýmovej reakcie.

2 pb **3.4** Úpravy rovnice Michaelisa a Mentenovej umožňujú previesť hyperbolickú závislosť na závislosť lineárnu, z ktorej sa jednoduchšie určuje Michaelisova konštanta a maximálna rýchlosť enzýmovej reakcie. Existujú viaceré úpravy, najstaršou je úprava podľa Lineweavera a Burka:

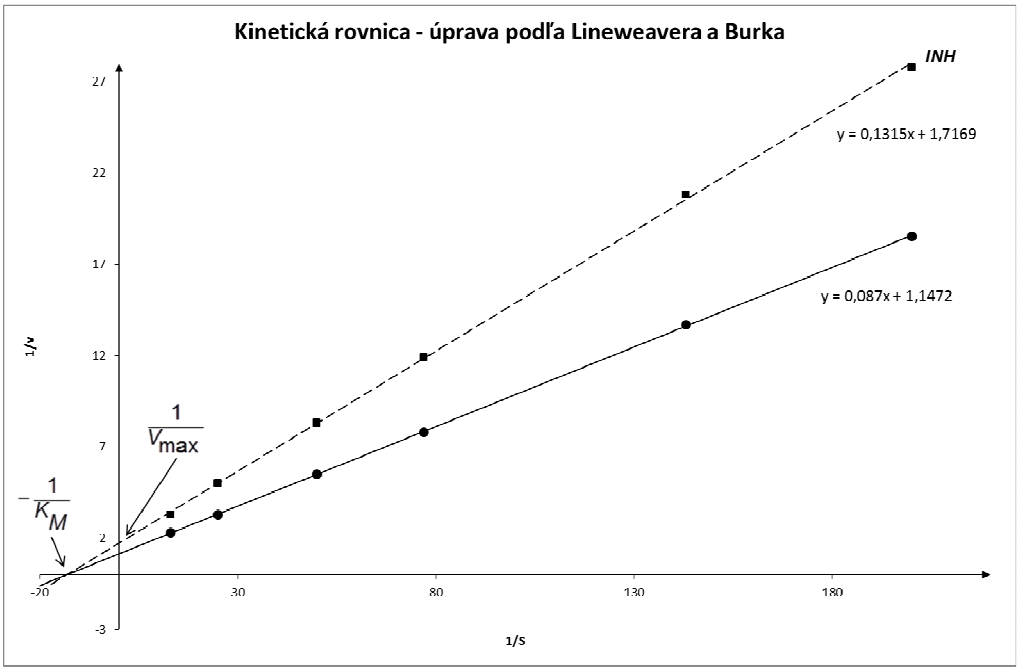
$$\frac{1}{v} = \frac{K_M}{V_{max}} \times \frac{1}{[S]} + \frac{1}{V_{max}}$$

4 pb **3.5** Grafické znázornenie rovnice Michaelisa a Mentenovej pre rozklad peroxidu vodíka bez prítomnosti a v prítomnosti inhibítora (***INH***):



Označenie osí 1 pb, znázornenie kriviek a ich tvar 1 pb.

4 pb **3.6** Grafické znázornenie úpravy kinetickej rovnice podľa Lineweavera a Burka:



Označenie osí 1 pb, zostrojenie priamky 1 pb.

3.7 Určenie hodnoty K_M (mol dm^{-3}) a V_{max} (maximálny objem vzniknutého kyslíka za daných podmienok v cm^3/5 min) pre reakciu bez prítomnosti inhibítora.

Poznámka:

Správne výsledky budú uvádzané ako rozsah hodnôt kvôli nepresnosti pri odčítaní údajov z milimetrového papiera. V zátvorke za rozsahom bude uvedená hodnota získaná spracovaním nameraných údajov lineárnou regresiou.

(2 pb) **1. z grafu**

Priesečník priamky s osou x vytína na ose x úsek zodpovedajúci hodnote $-\frac{1}{K_M}$, z ktorej vypočítame hodnotu K_M. V tomto prípade obe priamky by mali pretínať os x v tom istom bode.

Priesečník priamky s osou y vytína na osi y úsek zodpovedajúci hodnote $\frac{1}{V_{max}}$, z ktorej vypočítame hodnotu V_{max}.

Odčítanie hodnôt z grafu a výpočet 2 pb.

(2 pb) **2. z rovnice priamky (spracovanie údajov kalkulačkou)**

Ak si označíme $x = \frac{1}{[S]}$ a $y = \frac{1}{v}$, potom upravená rovnica má tvar

$$y = \frac{K_M}{V_{max}} \cdot x + \frac{1}{V_{max}}.$$

Rovnica priamky pre reakciu bez inhibítora:

y = 0,087x + 1,1472

Ak $\frac{1}{V_{max}} = 1{,}1472$, potom V_{max} = 0,87.

Ak $\frac{K_M}{V_{max}} = 0{,}087$, potom $K_M = 0{,}087 \times V_{max} = 0{,}087 \times 0{,}87 = 0{,}076$.

Napísanie rovnice priamky 1 pb, výpočet hodnôt 1 pb.

Pre rozklad peroxidu bez inhibítora má Michaelisova konštanta hodnotu

2 pb K_M = 0,072 – 0,080 mol dm^{-3} (0,076 mol dm^{-3})

a maximálna rýchlosť jeho rozkladu je

2 pb V_{max} = 0,83 – 0,91 cm^3 uvoľneného kyslíka počas 5 min (0,87).

6 pb **3.8** Určenie hodnoty K_M (mol dm^{-3}) a V_{max} (maximálny objem vzniknutého kyslíka za daných podmienok v cm^3/5 min) pre reakciu v prítomnosti inhibítora.

Postup je rovnaký ako v bode 3.7.

Rovnica priamky pre reakciu s inhibítorom:

y = 0,1315x + 1,7169

Pre rozklad peroxidu v prítomnosti inhibítora má Michaelisova konštanta hodnotu

K_M = 0,072 – 0,080 mol dm^{-3} (0,076 mol dm^{-3})

a maximálna rýchlosť jeho rozkladu je

V_{max} = 0,54 – 0,62 cm^3 uvoľneného kyslíka počas 5 min (0,58).

1 pb **3.9** Pri kompetitívnej inhibícii sa inhibítor viaže priamo do aktívneho miesta enzýmu, čím zabraňuje naviazaniu substrátu. Kompetitívne inhibítory sú zvyčajne štruktúrne veľmi podobné molekulám substrátu. Väčšinou je kompetitívna inhibícia vratná a dá sa odstrániť zvýšením koncentrácie substrátu.

1 pb Nekompetitívnu inhibíciu spôsobuje inhibítor, ktorý sa viaže na reaktívne skupiny buď mimo aktívneho centra (čím zmení jeho terciárnu štruktúru) alebo priamo do aktívneho centra (trvale ho zablokuje, napr. ťažké kovy), preto inhibítor môže mať inú štruktúru ako substrát. Väčšinou ide o nevratnú inhibíciu.

5 pb **3.10** Podľa chemickej štruktúry by mal byť 3-amino-1,2,4-triazol nekompetitívny inhibítor (pozri bod **3.9**). Typ inhibície sa dá určiť z kinetických meraní a grafického znázornenia nameraných hodnôt.

Pri rozklade peroxidu vodíka v prítomnosti inhibítora nedochádza na základe nameraných údajov k zmene Michaelisovej konštanty (1 pb) – nemení sa afinita peroxidu k enzýmu v prítomnosti inhibítora (väzba peroxidu na aktívne centrum), nedochádza k súťaženiu inhibítora s peroxidom o aktívne centrum. Dochádza len k zníženiu hodnoty maximálnej rýchlosti (1 pb). Pri grafickom znázornení pretínajú priamky os x v tom istom bode a majú rozdielny sklon (1 pb).

Na základe uvedeného môžeme povedať, že 3-amino-1,2,4-triazol je nekompetitívnym inhibítorom *katalázy* (2 pb).

RIEŠENIA ÚLOH Z ANALYTICKEJ PRAXE
Chemická olympiáda – kategória EF – 51. ročník – šk. rok 2014/2015

Domáce kolo

Elena Kulichová

Maximálne 60 bodov Doba riešenia nie je obmedzená

Hodnotenie úloh z analytickej praxe sa skladá z niekoľkých základných zložiek:

Keďže riešenie úloh študijného kola nie je časovo obmedzené, možno úlohy riešiť na niekoľkých cvičeniach, podľa ich zamerania a použitej techniky.
Odporúčané bodové hodnotenie je orientačné a slúži na porovnanie súťažiacich pri ich výbere do školského kola:

Pridelený počet bodov	Časť riešenia
4 b	Hodnotenie všeobecných zručností a laboratórnej techniky: 2 b dodržanie zásad bezpečnosti a hygieny práce v laboratóriu 2 b laboratórna technika (príprava roztokov, úprava vzoriek, technika titrácie, technika práce s kolónou, práca s fotometrom)
36 b	Riešenie úloh v odpoveďovom hárku zohľadní vykonané operácie, správnosť výpočtov, znalosť chemických dejov a pod. Body sa pridelia podľa autorského riešenia úloh.
10 b	Presnosť stanovenia: 5 b Presnosť stanovenia hmotnosti železitých iónov vo vzorke: počet bodov = 5 – 0,25 x % odchýlky stanovenia 5 b Presnosť stanovenia hmotnosti vápenatých iónov vo vzorke: počet bodov = 5 – 0,25 x % odchýlky stanovenia
10 b	Riešenie doplnkových teoretických úloh
60 b	Spolu

Autorské riešenie úloh odpoveďového hárku z analytickej PRAXE

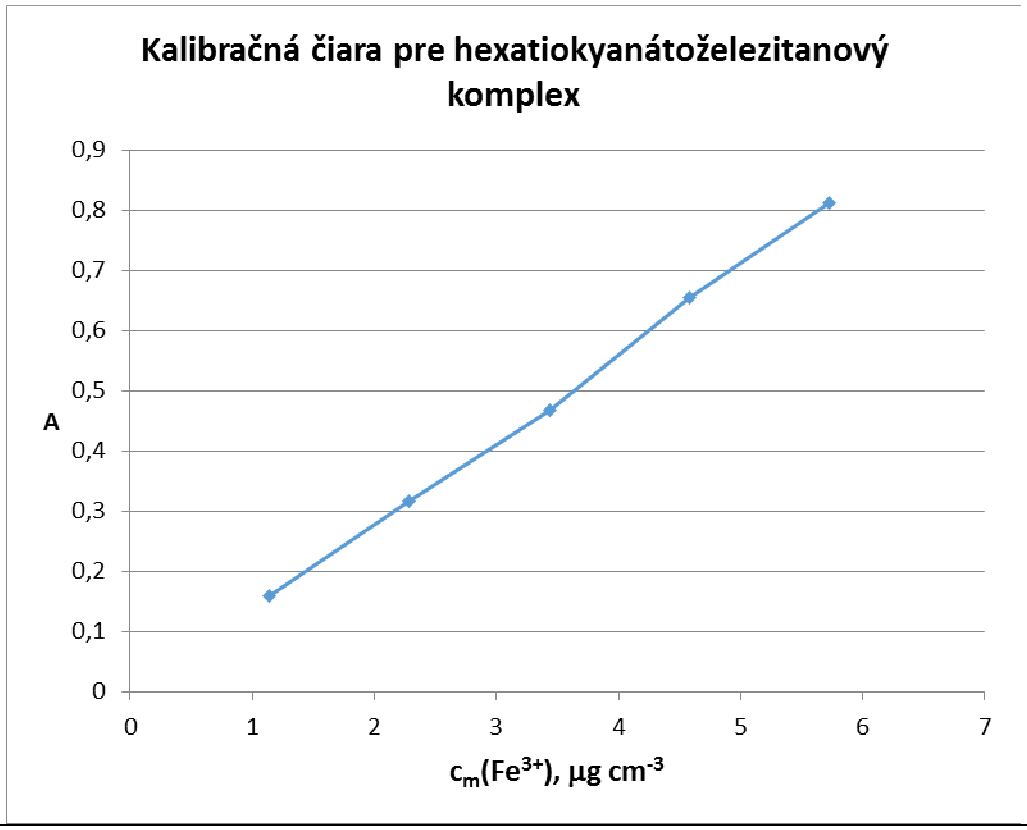
Úloha	Body max.	Náplň a riešenie úlohy
Úloha 1.1	0,5 b	Výpočet hmotnosti dihydrátu kyseliny šťaveľovej: $m_{ST} = V_{ST} \times c_{ST} \times M_{ST}$ $m_{ST} = 0{,}1\ \mathrm{dm^3} \times 0{,}05\ \mathrm{mol\ dm^{-3}} \times 126{,}07\ \mathrm{g\ mol^{-1}} = 0{,}63035\ \mathrm{g}$
Úloha 1.2	0,5 b	Výpočet hmotnosti NaOH: $m_{ODM} = V_{ODM} \times c_{ODM} \times M_{ODM}$ $m_{ST} = 0{,}25\ \mathrm{dm^3} \times 0{,}1\ \mathrm{mol\ dm^{-3}} \times 40\ \mathrm{g\ mol^{-1}} = 1{,}00\ \mathrm{g}$
Úloha 1.3	2 b	Výpočet hmotnosti nonahydrátu síranu železitého: $m_{Fe} = V_{Fe} \times c_m(Fe)$ $m_{Fe} = 500\ \mathrm{cm^3} \times 0{,}1\ \mathrm{mg\ cm^{-3}} = 50\ \mathrm{mg} = 0{,}05\ \mathrm{g}$ $w_{Fe} = \frac{2 \times M(Fe)}{M(Fe_2(SO_4)_3 . 9\,H_2O)}$ po dosadení $w_{Fe} = \frac{2 \times 55{,}85\ \mathrm{g\ mol^{-1}}}{562{,}02\ \mathrm{g\ mol^{-1}}} = 0{,}1987$ $m(Fe_2(SO_4)_3 . 9\,H_2O) = \frac{m_{Fe}}{w_{Fe}}$ $m(Fe_2(SO_4)_3 . 9\,H_2O) = \frac{0{,}05\ \mathrm{g}}{0{,}1987} = 0{,}2515\ \mathrm{g}$ Body sa pridelia tiež za iný postup logicky správneho a numericky správneho výpočtu
Úloha 2		Hmotnosť kyseliny šťaveľovej, použitá na prípravu štandardného roztoku: m_{ST1} =
		Rovnice, ktoré vystihujú chemické premeny pri štandardizácii:
	1 b	$H_2C_2O_4 + CaCl_2 \Rightarrow CaC_2O_4 + 2\ HCl$ $HCl + NaOH \Rightarrow NaCl + H_2O$
Úloha 2		Spotreba odmerného roztoku na štandardizáciu:
	3 b	

	0,5 b	Výpočet aritmetického priemeru V_{ODM} . Do výpočtu priemeru sa použijú aspoň tri experimentálne získané hodnoty so vzájomnou odchýlkou do 0,2 cm^3.	
	2 b	Výpočet presnej koncentrácie odmerného roztoku : Koncentráciu odmerného roztoku môže súťažiaci počítať v niekoľkých krokoch, alebo použiť sumárny vzorec: $c_{ODM} = \frac{2 \times m_{ST1}}{M_{ST} \times V_{ODM}} \times 0{,}1$	
Úloha 4.1		Rovnica iónovej výmeny pre železité ióny	
	0,5 b	3 Kat- SO_3H + Fe^{3+} ↔ $(Kat\text{-}SO_3)_3Fe$ + 3 H^+	
		Rovnica iónovej výmeny pre vápenaté ióny	
	0,5 b	2 Kat- SO_3H + Ca^{2+} ↔ $(Kat\text{-}SO_3)_2Ca$ + 2 H^+	
Úloha 4.4		Spotreba odmerného roztoku na stanovenie:	
	3 b		
Úloha 4.5	0,5 b	Výpočet aritmetického priemeru V_{PRIEM} Do výpočtu priemeru sa použijú aspoň tri experimentálne získané hodnoty so vzájomnou odchýlkou do 0,2 cm^3.	
		Výpočet látkového množstva H^+ iónov, ktoré sa z katexu uvoľnili	
	1 b	$n(H^+) = n(NaOH) = c_{ODM} \times V_{PRIEM}$	
		Prepočet látkového množstva H^+ iónov na celý objem vzorky	
	1 b	$n_C(H^+) = n_C(H^+) \times 5 = c_{ODM} \times V_{PRIEM} \times 5$	
Úloha 5.1		Hmotnosť nonahydrátu síranu železitého, ktorý sa použil na prípravu štandardného roztoku	m_{ST2} =

	2 b	Výpočet presnej hmotnostnej koncentrácie štandardného roztoku **c_m** (Fe^{3+}): $c_m\left(Fe^{3+}\right) = \frac{m_{ST2} \times w_{Fe}}{500}$ $c\left(Fe^{3+}\right) = \frac{m_{ST2} \times 2}{M_{ST2} \times 0{,}500}$ Body sa pridelia tiež za iný postup logicky a numericky správneho výpočtu
Úloha 5.4		Koncentrácia zriedeného štandardného roztoku sa vypočíta zo vzťahu: $c_{mZ}\left(Fe^{3+}\right) = \frac{c_{mZ}\left(Fe^{3+}\right) \times V_{PIP}}{100}$ resp. $c_Z\left(Fe^{3+}\right) = \frac{c_Z\left(Fe^{3+}\right) \times V_{PIP}}{100}$ Za každý úplne a správne vyplnený stĺpec tabuľka sa pridelí 1 bod

Úloha 5.4	5 b	Pipetovaný objem štandardného roztoku, V_{PIP}, cm^3	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**
		c_m (Fe^{3+}):					
		c (Fe^{3+}):					
		A_1					
		A_2					
		A (priem)					

Úloha 5.5 — 5 b



		Body sa pridelia za:	1b uvedenie názvu grafu, 1b označenie osí grafu (veličina, jednotka), 2b korektné stupnice na oboch osiach 1b tvar grafu (priamka s kladnou smernicou)
		Obdobný charakter má aj závislosť A = f (c)	
Úloha 6.2		Namerané hodnoty absorbancie vzorky:	
	1 b		
		Body sa pridelia za primeraný počet meraní a ich správne matematické spracovanie (aritmetický priemer aspoň troch paralelných stanovení s malou vzájomnou odchýlkou)	
Úloha 6.3	0,5 b	Odčítaná hodnota hmotnostnej koncentrácie železitých iónov vo vzorke	**c_m** (Fe^{3+}):
	0,5 b	Hodnota koncentrácie železitých iónov vo vzorke	**c** (Fe^{3+}):
Úloha 7	2 b	Výpočet hmotnosti železitých iónov vo vzorke V prípade, že kalibračná čiara je uvedená pre hmotnostnú koncentráciu: pre výpočet v zriedenom roztoku vzorky $m\left(Fe^{3+}\right) = c_m\left(Fe^{3+}\right) \times 250$ v celom objeme vzorky $m_c\left(Fe^{3+}\right) = m\left(Fe^{3+}\right) \times 100 = c_m\left(Fe^{3+}\right) \times 250 \times 100$ (výsledok vyjde v mikrogramoch) V prípade, že kalibračná čiara je uvedená pre molárnu koncentráciu: $m\left(Fe^{3+}\right) = c\left(Fe^{3+}\right) \times 0{,}25 \times 55{,}85 \times 100$ (výsledok vyjde v gramoch)	
	4 b	Výpočet hmotnosti vápenatých iónov vo vzorke: $n\left(Ca^{2+}\right) = \frac{n_C\left(H^+\right) - 3 \times n_C\left(Fe^{3+}\right)}{2} = \frac{n_C\left(H^+\right) - 3 \times \frac{m_C\left(Fe^{3+}\right)}{55{,}85}}{2}$ $m\left(Ca^{2+}\right) = n\left(Ca^{2+}\right) \times M\left(Ca^{2+}\right) = \frac{n_C\left(H^+\right) - 3 \times \frac{m_C\left(Fe^{3+}\right)}{55{,}85}}{2} \times M\left(Ca^{2+}\right)$ Body sa pridelia tiež za iný postup logicky a numericky správneho výpočtu	

		Riešenie doplnkových teoretických úloh		
Úloha 8.1	1b	Experimentálna chyba spôsobí pozitívnu odchýlku stanovenia vápenatých iónov(stanoví sa väčšie látkové množstvo a vyššia hmotnosť, než je skutočná hmotnosť)		
Úloha 8.2	1 b	Experimentálna chyba spôsobí negatívnu odchýlku stanovenia vápenatých iónov(stanoví sa menšie látkové množstvo a nižšia hmotnosť, než je skutočná hmotnosť)		
Úloha 8.3	3 b	8.3.1 Názov závislosti A = f (λ)	8.3.2 Názov maxima závislosti A = f (λ)	Farba doplnkového žiarenia
		absorpčná čiara	rezonančná vlnová dĺžka	modrozelená
Úloha 8.4	5 b	Výpočet mólového absorpčného koeficienta sa môže realizovať na základe vyhodnotenia lineárnej závislosti získanej v úlohe 5.5 napríklad takýmto postupom**:** a) Grafické vyhodnotenie kalibračnej čiary: experimentálne zistenými bodmi sa preloží priamka, ktorá dobre vystihuje priebeh závislosti (odchýlka bodov od čiary je čo najmenšia) b) Na čiare sa zvolia dva dostatočne vzdialené body, ktoré majú súradnice: bod1: c_1; A_1 bod 2: c_2; A_2 c) vypočíta sa smernica priamky: $k = \frac{A_2 - A_1}{c_2 - c_1}$ (za použije sa molárna koncentrácia a pri správnom dosadení vyjde smernica v dm^3mol^{-1} d) zo smernice k sa vypočíta hodnota **ε:** $\varepsilon = \frac{k}{l}$, kde za l sa dosadí hrúbka sklenej kyvety v centimetroch (je vygravírovaná na jej stene). Výsledok má vyjsť v $dm^3mol^{-1}cm^{-1}$ Body sa pridelia tiež za iný postup logicky a numericky správneho výpočtu. Za reálne výsledné hodnoty možno pre účely pridelenia bodov (v závislosti od použitého prístroja) pokladať **ε** v rozmedzí 3500 až 4500 $dm^3\ mol^{-1}cm^{-1}$.		

Autori: Doc.Ing.Iveta Ondrejkovičová, PhD., Mgr.Stanislav Kedžuch, PhD., Ing. Alena Dolanská, Mgr.Miloslav Melník, Ing.Elena Kulichová

Recenzenti: Mgr.Stanislav Kedžuch,PhD., Doc.Ing.Iveta Ondrejkovičová, PhD., RNDr.Viera Mazíková,PhD., Ing.Daniel Vašš, Pavlína Gregorová, Ing.Boris Lakatoš, PhD., Ing.Anna Ďuricová, PhD. Ing. Martina Gánovská,

Redakčná úprava: Ing.Ľudmila Glosová (vedúca autorského kolektívu)

Slovenská komisia Chemickej olympiády

Vydal: IUVENTA – Slovenský inštitút mládeže, Bratislava 2014